

## POLYOLEFIN AND ITS USE

Publication number: JP11315175

Publication date: 1999-11-16

Inventor: HAVEAUX BERNARD; COUPIN THIERRY

Applicant: FINA RESEARCH

Classification:

- international: A61L31/00; B32B27/32; C08F4/642; C08F4/6592;  
C08J9/00; C08L23/00; C08L23/02; C08L23/10;  
C08L23/12; C08L53/00; C09J123/12; A61L31/00;  
B32B27/32; C08F4/00; C08J9/00; C08L23/00;  
C08L53/00; C09J123/00; (IPC1-7): C08F4/642;  
C08L23/00; A61L31/00; B32B27/32; C08J9/00;  
C08L23/12; C09J123/12

- european: C08L23/02; C08L23/10; C08L53/00

Application number: JP19990007789 19990114

Priority number(s): EP19980100982 19980121

Also published as:

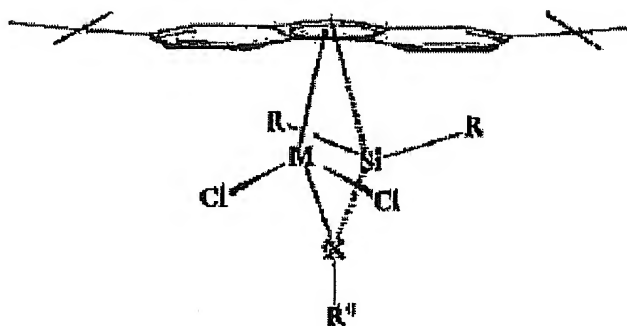
EP0931814 (A1)  
WO9937711 (A3)  
WO9937711 (A2)  
US6348272 (B1)  
DE69924469T (T2)

Report a data error here

## Abstract of JP11315175

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a usage of the mechanical properties of syndiotactic/atactic block polypropylene.

SOLUTION: Usage of syndiotactic/atactic block polypropylene with a molecular weight of pref.  $\geq 120$  kD is provided. The above polypropylene (s) is usable as a polypropylene modifier, a component in adhesive compositions, cushioning material component, waterproof membrane component, packaging film or its component, a component of moldable compositions, sound-absorbing material component, a component of compositions for molding into footwear parts, bitumen modifier, compatibilizing agent, squeezing agent, emulsifier, viscosity enhancer, or a leaked oil absorber.





(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-315175

(43) 公開日 平成11年(1999)11月16日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 0 8 L 23/00  
A 6 1 L 31/00  
B 3 2 B 27/32  
C 0 8 J 9/00  
C 0 8 L 23/12

識別記号

C E S

F I

C 0 8 L 23/00  
A 6 1 L 31/00  
B 3 2 B 27/32  
C 0 8 J 9/00  
C 0 8 L 23/12

C  
Z  
C E S Z

審査請求 未請求 請求項の数20 O L (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-7789  
(22) 出願日 平成11年(1999) 1 月14日  
(31) 優先権主張番号 9 8 1 0 0 9 8 2 . 2  
(32) 優先日 1998年 1 月21日  
(33) 優先権主張国 ヨーロッパ特許庁 (E P)

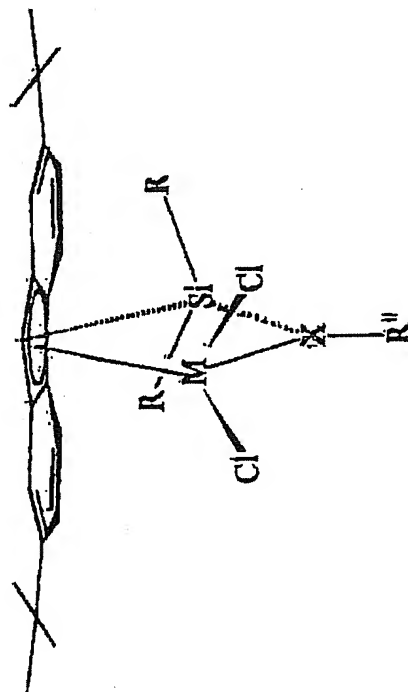
(71) 出願人 591239759  
フィナ・リサーチ・ソシエテ・アノニム  
F I N A R E S E A R C H S O C I E  
T E A N O N Y M E  
ベルギー・ビー-7181フエリユイ・ゾーヌ  
アンデュストリエルシー (番地なし)  
(72) 発明者 ベルナル・アボ  
ベルギー・ビー-7181プティールールク  
ス・リュマンサール8  
(72) 発明者 テイエリ・クーバン  
ベルギー・ビー-7141カルニエル・リュワ  
ルセクス10  
(74) 代理人 弁理士 小田島 平吉 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 ポリオレフィン及びその使用

(57) 【要約】

【課題】 シンジオタクチック／アタクチックブロック  
ポリプロピレンの機械的性質の使用に関する。

【解決手段】 その分子量が好ましくは少なくとも120 k Dであるシンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンの利用を提供する。シンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンはポリプロピレン改質剤、接着剤組成物中の成分、緩衝材成分、防水膜成分、包装フィルム又はその成分、成形可能な組成物の成分及び吸音材成分、履物部品に成型するための組成物、ビチューメン改質剤、相溶化剤、搾出剤もしくは乳化剤として、粘度向上剤としてならびに漏油吸収剤として用いることができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (i) アイソタクチック及び／又はコポリマー性ポリプロピレン及び／又は他のポリオレフィンの改質剤としての；

(i i) 接着剤組成物中の成分としての；

(i i i) 緩衝材中の成分としての；

(i v) 防水膜中の成分としての；

(v) 包装フィルムの形態におけるか又はその成分としての；

(v i) 延伸された繊維、フィルム又は糸の形態におけるか又はその成分としての；

(v i i) 成形可能な組成物中の連続相成分としての；

(v i i i) 吸音材中の成分としての；

(i x) フォームの形態におけるか又はその成分としての；

(x) 履物部品に成型するための組成物中における；

(x i) ビチューメン改質剤としての；

(x i i) 相溶化剤、搾出剤又は乳化剤としての；

(x i i i) 同時押し出し物中の成分としての；

(x i v) 粘度上昇剤としての；

(x v) ガンマ線に対して実質的に安定な組成物又は製品中における；

(x v i) プラスチックリサイクル材料中の成分としての；あるいは

(x v i i) 架橋された場合、漏油吸収剤としてのシンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンの使用法。

【請求項 2】 シンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンで改質されたポリオレフィン。

【請求項 3】 アイソタクチック及び／又はコポリマー性ポリプロピレンを含む連続相中にシンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンの分散物を含む耐衝撃性ポリプロピレンを含む請求項 2 に記載のポリオレフィン。

【請求項 4】 シンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンならびにワックス、粘着化樹脂及び強化樹脂から選ばれる少なくとも 1 種の成分を含む接着剤組成物。

【請求項 5】 シンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンを含む緩衝材。

【請求項 6】 カーボンブラック、UV 吸収剤、酸化防止剤及び／又は耐候性向上剤で改質されたシンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンのシートを含む防水膜。

【請求項 7】 シンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンを含むポリプロピレンのインフレーションフィルムを含む包装材料。

【請求項 8】 シンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンの延伸された繊維、フィルム又は糸。

【請求項 9】 アイソタクチックポリプロピレン、コポリマー性ポリプロピレン又は他のポリマーがその中に分散されたシンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンの連続相を含む成形可能な組成物。

【請求項 10】 シンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンと少なくとも 1 種のアイソタクチック、シンジオタクチック又はコポリマー性ポリプロピレン又は他のポリマーのブレンド、積層物又は同時押し出し物を含む吸音材。

【請求項 11】 シンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンを含むフォーム。

【請求項 12】 シンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンを場合により 1 種又はそれ以上の可塑剤、ポリマー性充填剤、無機充填剤及び保護剤と組み合わせて含む履物部品に成型するための組成物。

【請求項 13】 シンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレン及び無機充填剤を含む組成物。

【請求項 14】 ビチューメンとシンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンのブレンドを含むビチューメン組成物。

【請求項 15】 シンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンとポリプロピレン及び他のポリオレフィンとの同時押し出し物。

【請求項 16】 シンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンを含むモーター油。

【請求項 17】 架橋されたシンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンを含む熱可塑性エラストマーゲル。

【請求項 18】 請求項 17 に記載の熱可塑性エラストマーゲルを含む漏油吸収剤。

【請求項 19】 シンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンとプラスチックリサイクル材料とのコンパウンド、ブレンド又は混合物。

【請求項 20】 シンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンを含むガンマ線に対して実質的に安定な組成物又は製品。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の分野】 本発明はポリオレフィン、特にポリプロピレン及びその使用に関する。

【0002】

【先行技術の記載】 当該技術分野において既知の通り、シンジオタクチックポリマーは不斉炭素原子の鏡像異性体的立体配置を有するモノマー単位が巨大分子主鎖中で互いに交互に且つ規則的に続いている独特の立体化学的構造を有する。シンジオタクチックポリプロピレンは米国特許第 3, 258, 455 号において Natta et al. により最初に開示された。Natta のグループは三塩化チタン及びジエチルアルミニウムモノクロリドから調製された触媒を用いることによりシンジオタク

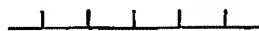
チックポリプロピレンを得た。Natta et al. のもっと後の特許である米国特許第3,305,538号は、有機アルミニウム化合物と組み合わせられたバナジウムトリアセチルアセトネート又はハロゲン化バナジウム化合物のシンジオタクチックポリプロピレンの製造のための使用を開示している。

【0003】Emrickの米国特許第3,364,190号は微粉碎された三塩化チタンもしくはバナジウム、塩化アルミニウム、トリアルキルアルミニウム及びリン-含有ルイス塩基から成る触媒系をシンジオタクチックポリプロピレンを与えるとして開示している。米国特許第4,892,851号は高度に結晶性のシンジオタクチックポリオレフィンの製造のためのメタロセン触媒を開示している。

【0004】これらの参照特許文献に開示されている通り及び当該技術分野において既知の通り、シンジオタクチックポリプロピレンの構造及び性質はアイソタクチックポリプロピレンの構造及び性質と有意に異なる。アイソタクチック構造は典型的にポリマーの主鎖を通る仮想面の同じ側上で連続モノマー単位の第3級炭素原子に結合するメチル基を有するとして、例えばメチル基はすべて面の上か又は下にあるとして記載される。フィッシャー投影式を用いると、アイソタクチックポリプロピレンの立体化学的配列は以下の通りに記載される：

【0005】

【化1】

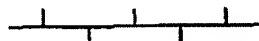


構造を記載する別の方法はNMRの利用を介する。アイソタクチックペンタド (pentad) に関するBoveyのNMR命名法は... mmmm... であり、それぞれの「m」は「メソ」ダイアド又は面の同じ側上の連続メチル基を示す。当該技術分野において既知の通り、鎖の構造におけるいずれの変動又は反転もポリマーのアイソタクチック性及び結晶性の程度を低下させる。

【0006】アイソタクチック構造と対照的にシンジオタクチックポリマーは、鎖における連続モノマー単位の第3級炭素原子に結合しているメチル基がポリマーの面の交互の側上にあるものである。フィッシャー投影式を用いると、シンジオタクチックポリマーの構造は：

【0007】

【化2】



と示される。

【0008】NMR命名法では、このペンタドは... rrrr... と記載され、ここでそれぞれの「r」は「ラセミ」ダイアド、すなわち面の交互の側上の連続メチル基を示す。

【0009】鎖中のrダイアドのパーセンテージはポリ

マーのシンジオタクチック性の程度を決定する。シンジオタクチックポリマーは結晶性であり、アイソタクチックポリマーと同様にキシレン中に不溶性である。

【0010】この結晶性はシンジオタクチック及びアイソタクチックポリマーの両方をキシレン中に可溶性のアタクチックポリマーから区別している。アタクチックポリマーはポリマー鎖において繰り返す単位の立体配置の規則的な順序を示さず、本質的にワックス状の生成物を形成する。1つの触媒がポリマーの3つの型のすべてを製造することが可能であるが、1つの触媒がいくらかのアタクチックブロック画分を有して主にシンジオタクチック又はアイソタクチックポリマーを製造するのが望ましい。

【0011】本出願人のPCT/EP97/03649 (1997年7月10日出願)は新規なシンジオタクチック/アタクチックブロックホモポリオレフィンそして特に新規なシンジオタクチック/アタクチックブロックホモポリプロピレンにつき記載している。PCT/EP97/03649はシンジオタクチック/アタクチックブロックポリオレフィンそしてさらに特定的にはシンジオタクチック/アタクチックブロックポリプロピレンの製造のための触媒及び方法も記載している。触媒及び方法をそれぞれ種々のシンジオ/アタクチックブロック比を有するポリマーの製造に適用させることができる。

【0012】

【発明の概略】本発明はシンジオタクチック/アタクチックブロックポリプロピレンの利用を提供し、それによりその性質、特に機械的性質を利用している。シンジオタクチック/アタクチックブロックポリプロピレンはシンジオタクチックブロックにより与えられる塑性とアタクチックブロックにより与えられるゴム状弾性の組み合わせを有し、ポリマーの「熱可塑性エラストマー」群の1員とみなすことができる。

【0013】1つの側面において本発明はポリオレフィン、例えばアイソタクチック及び/又はコポリマー性ポリプロピレン及び/又は他のポリオレフィンの改質剤としてのシンジオタクチック/アタクチックブロックポリプロピレンの利用を提供する。それにより生成する改質されたポリオレフィン又はポリプロピレンを例えば押し出し、射出又は圧縮により成型することができ、例えば自動車部品、電子器具、包装及びスポーツ用品などの耐衝撃性の用途で用いることができる。従ってアイソタクチック及び/又はコポリマー性ポリプロピレンを含む連続相中のシンジオタクチック/アタクチックブロックポリプロピレンの分散物を含む耐衝撃性のポリオレフィン、例えばポリプロピレンをさらに提供する。好ましくはシンジオタクチック/アタクチックブロックポリプロピレンの量はポリプロピレンの3~50重量%、好ましくは5~15重量%の範囲内である。シンジオタクチック/アタクチックブロックポリプロピレンは連続相中で

不連続の分散粒子を形成すると思われる。この方法でシンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンは耐衝撃性ポリスチレン中のゴム又はエラストマーあるいはポリプロピレン中のEPDM（エチレンプロピレンジエンモノマー、例えば1,4-ヘキサジエン又はジシクロペンタジエン又は5-エチリデンノルボルネン）粒子と同じように機能する。

【0014】さらに別の側面において、本発明は接着剤組成物中の成分としてのシンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンの利用を提供する。さらにシンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンならびにワックス及び粘着化樹脂及び／又は強化樹脂、例えばHERCOTAC 205又はMBG 212（両方ともHerculesから）から選ばれる少なくとも1種の成分を含む接着剤組成物を提供する。そのような接着剤組成物は例えば製本の用途で用いることができる。そのような用途では、接着剤の成分が $3 \times 10^6 \sim 5 \times 10^7$ の範囲内の貯蔵弾性率 $G'$ 及び $5 \sim 30^\circ\text{C}$ の範囲内の軟相ガラス転移温度を与えるように選ばれるのが好ましい。

【0015】さらに別の側面において、本発明は緩衝材中の成分としてのシンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンの利用を提供する。さらにシンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンを含む緩衝材を提供する。この用途の場合、シンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンは弾性反発のない弾性を示す。弾性反発はポリプロピレンの分子量が増加すると共に低下することが見いだされる。シンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンはブチルゴムと類似のやり方で作用すると思われ、従って機械的性質が関係している場合はいつもその代わりに用いることができる。シンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンの化学的性質はブチルゴムの化学的性質と異なる。特にシンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンは加工の間にさらなる加硫を必要としない。

【0016】緩衝材はそこでの利用に関して当該技術分野における熟練者に既知の他の成分、例えばカーボンブラック、油、無機充填剤、有機充填剤、他のポリマーならびに発泡及び加工剤をさらに含むことができる。そのような緩衝材の典型的用途には履物の底、サイレントブロック（騒音吸収体又はダンパー）及び振動部品の間で必要な吸収体又はダンパーが含まれる。

【0017】好ましくは緩衝材は例えば $20^\circ\text{C}$ などの室温及びそれより高い温度で用いるためのものである。

【0018】さらに別の側面において、本発明は防水膜中の成分としてのシンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンの利用を提供する。さらにカーボンブラック及び／又はUV吸収剤及び／又は酸化防止剤及び／又は耐候性向上剤で改質されたシンジオタクチック

ク／アタクチックブロックポリプロピレンのシートを含む防水膜を提供する。防水膜中のカーボンブラックの量は好ましくはカーボンブラックの等級に依存して0.5%～50%、より好ましくは3%～30%の範囲内である。カーボンブラックは膜の耐候性を劇的に向上させることが見いだされる。シンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンの非常に大きなシートを押し出すことが可能である。この方法ではシンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンの利用はEPDMの利用と類似である。そのようなシートは屋根材の用途において有用である。

【0019】さらに別の側面において、本発明は包装フィルム形態におけるか又はその成分としてのシンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンの利用を提供する。さらにシンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンを含むポリプロピレンのインフレートフィルムを含む包装材料を提供する。ポリプロピレンはシンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンのブレンドを含んでいることができる。1つの実施態様の場合、インフレートフィルムは収縮性である。特に180kDより高い分子量などの高分子量を用いて、インフレートフィルムの製造において優れたバブル安定性を得ることができる。収縮性インフレートフィルムはびんの包装、パレット（palette）の包装及び「使い捨て」包装（すなわち調製物中で用いられる添加物のための包装であり、添加物が包装自身と一緒に調製物に加えられ、包装が調製物の一部を成す）において有用である。

【0020】さらに別の側面において、本発明はシンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンの延伸された繊維、フィルム又は糸を提供する。従って繊維、フィルム又は糸は、通常シンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンとブレンドされる他のポリマー、好ましくはアイソタクチックポリプロピレン、コポリマー性ポリプロピレン、高密度ポリエチレン及び／又は低密度ポリエチレンなどのポリオレフィンを含むことができる。

【0021】さらに別の側面において、本発明は成形可能な組成物中の連続相成分としてのシンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンの利用を提供する。さらにアイソタクチックポリプロピレン、コポリマー性ポリプロピレン又はポリオレフィンなどの他のポリマーがその中に分散されているシンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンの連続相を含む成形可能な組成物を提供する。好ましくは成形可能な組成物は加熱すると軟化し、その後に冷却すると剛くなる。成形可能な組成物は典型的に軟かく、例えば手による成形のために穏やかに温めることができる。シンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンは $0^\circ\text{C}$ 近辺のガラス転移温度を有する。その後に冷却すると、組成

10

20

30

40

50

物はアイソタクチックポリプロピレンの存在の故に剛くなる。剛性は結晶化のためであり、その速度はアイソタクチックポリプロピレンの量により制御され、それは典型的に組成物の 5～30 重量%の範囲内である。成形可能な組成物は石膏鑄型の製造においてあるいは技工士又は芸術家により用いられ得る。

【0022】さらに別の側面において、本発明は吸音材中の成分としてのシンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンの利用を提供する。さらにシンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンと少なくとも 1 種のアイソタクチック、シンジオタクチック又はコポリマー性ポリプロピレンあるいはポリオレフィンなどの他のポリマーとのブレンド、積層物又は同時押し出し物を含む吸音材を提供する。吸音材の各成分が音響スペクトル (acoustic spectrum) の一部を吸収するであろう。材料は例えば自動車の内装において有用であり得る。

【0023】さらに別の側面において、本発明はシンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンを含むフォームを提供する。

【0024】フォームは押し出すか、射出成型するか又は圧縮することができる。シンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンの長い鎖の分枝はフォームの形態、特に軟質フォームの場合に必要な高い溶融強度を与える。シンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンは好ましくは典型的に発泡の間の過酸化物の添加によるか又は電子ビームを用いる硬化により架橋される。別の場合、シンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンをポリオレフィンなどの他の相溶性ポリマーとブレンドし、成分のそれぞれの量に依存してさらに大きな剛性を与えることができる。典型的に相溶性ポリマーは 0～99%、好ましくは 5～30% の量で存在する。そのようなフォームは例えば断熱材又は防音材あるいは緩衝材として用いることができる。

【0025】さらに別の側面において、本発明は履物部品、通常は底に成型するための組成物中におけるシンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンの利用を提供する。本発明はさらに場合により可塑剤、ポリマー性充填剤、無機充填剤及び保護剤を含むこの目的のために既知の 1 種もしくはそれ以上の添加剤と組み合わされたシンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンを含む履物部品に成型するための組成物を提供する。これらの添加剤の中に汎用ポリスチレン、耐衝撃性ポリスチレン及び／又は適切な油を選ぶことができる。シンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンの量の適切な選択及び／又は他の成分の適切な選択により履物部品の表面仕上げを調整することができる。この方法で末端用途に従って艶消し又は光沢仕上げを行うことができる。

【0026】さらに別の側面において、本発明はシンジ

オタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンならびに無機充填剤、例えばタルク、炭酸塩、シリカ及び／又は灰を含む組成物を提供する。そのような無機充填剤は耐候性などの性質を向上させるか又はシンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンの価格を低下させるために用いることができる。そのような組成物から作ることができる製品には屋外家具、おもちゃ及びスポーツ用品が含まれる。

【0027】さらに別の側面において、本発明は相溶化剤、搾出剤 (emulgator) 又は乳化剤としてのシンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンの利用を提供する。そのような利用はプラスチックのリサイクル又は改善に特に有利である。シンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンをプラスチックとブレンド又は混合して単相もしくは 2 相系を得ることができ、その系においては処理条件及びプラスチックの化学的及び物理的性質に依存してシンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンが連続相又は分散相を誘導するか又は生むことができる。

【0028】さらに別の側面において、本発明はシンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンとポリプロピレン及び他のポリオレフィン、例えば別のポリプロピレン、ポリプロピレンコポリマー、低密度ポリエチレン、高密度ポリプロピレン又は線状低密度ポリエチレンとの同時押し出し物を提供する。これは相溶化剤としてのシンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンの利用の別の例である。例えばシンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンは、中間層の不在下では互いに非相溶性であり得る第 1 のポリオレフィンの層と第 2 のポリオレフィンの層の間の中間層を成すことができる。例えば第 1 のポリオレフィンはシンジオタクチックポリプロピレンを含み、第 2 のポリオレフィンはアイソタクチックポリプロピレンを含むことができる。

【0029】シンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンは積層物中でポリプロピレンの層とポリオレフィンの層の間の層として存在することができる。

【0030】この実施態様では、シンジオタクチックポリプロピレンは誘電性、より高い光沢及び向上した耐衝撃性を与えるが、アイソタクチックポリプロピレンはより高い結晶性を与え、それは同時押し出し物に剛性を与える。

【0031】さらに別の側面において、本発明は特にモーター油における粘度向上剤としてのシンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンの利用を提供する。さらにシンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンを典型的に材料の 1～10 重量%の量で含むモーター油を提供する。モーター油の粘度指数

(VI) は典型的に 100～150 の範囲内である (こ

10

20

30

40

50

こで  $V I = 100^{\circ}F$  における粘度 /  $210^{\circ}F$  における粘度である)。

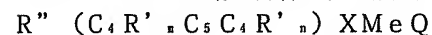
【0032】さらに別の側面において、本発明は漏油吸収剤としての架橋されたシンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンの利用を提供する。1つの実施態様において架橋されたシンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンを含む熱可塑性エラストマーゲルを提供する。さらに熱可塑性エラストマーゲルを含む漏油吸収剤を提供する。熱可塑性エラストマーゲルは疎水性及び親油性の両方を有する。シンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンはシンジオタクチック又はアイソタクチックポリプロピレンのいずれよりも溶剤に可溶性である。

【0033】さらに別の側面において、本発明はビチューメンとシンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンのブレンドを含み、好ましくはここでシンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンの量が組成物の35重量%未満、一般に15～30重量%の範囲内であるビチューメン組成物を提供する。

【0034】ビチューメン組成物は防水膜、ブリッジ膜 (bridge membrane) 又は例えば建築物のための接合部において用いることができる。

【0035】さらに別の側面において、本発明はガンマ線に対して実質的に安定な組成物又は製品におけるシンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンの利用を提供する。さらに場合によりポリエチレンなどのポリオレフィンとブレンド又は同時押し出しされていることができるシンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンを含むガンマ線に対して実質的に安定な組成物又は製品を提供する。そのような組成物又は製品には滅菌のための製品及び血液パウチ (blood pouches) などの医療用製品が含まれる。

【0036】シンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンの製造において有用な触媒はメタロセン、すなわちシクロペンタジエンの金属誘導体及びイオン化剤を含む。メタロセン化合物は1つのみの置換シクロペンタジエニル環を含有し、一般式：



のものであり、式中、Xは1つ又は2つの孤立電子対電子を有し、第VA又はVIA族の元素から選ばれ、好ましくは窒素、リン、酸素又は硫黄であり、置換されているか又は非置換であることができる複素原子リガンドであり； $(C_4R' \cdot C_5C_4R' \cdot)$  はフルオレニルもしくは対称に置換されたフルオレニル又はシクロペンタジエニル環であり； $R'$  は水素又は炭素数が1～20のヒドロカルビル基、ハロゲン、アルコキシ及びアルコキシアリル又はアルキルアミノ又はアルキルシリロ基であり、それぞれの $R'$  は同一であるか又は異なっていることができ、m及びnは独立して0、1、2、3又は4であり、但し左右対称性は保持され； $R''$  は立体的剛性

を与えるためのX及び $(C_4R' \cdot C_5C_4R' \cdot)$  環の間の構造的架橋であり、好ましくは架橋の形成のために少なくとも1つのケイ素又は炭素原子を有するシリル又はヒドロカルビルピラジカルであり；Qは炭素数が1～20のヒドロカルビル基、例えばアルキル、アリール、アルケニル、アルキルアリール又はアリールアルキル基であるかあるいはハロゲンであり；Meは元素の周期表の第IIIB、IVB、VB又はVIB族の金属であり；Meは立体的に可能なその酸化状態にあることができる。本発明の触媒のために好ましい金属はZr、Ti、Hfである。

【0037】「対称に」という用語は活性重合部位の局所的な左右対称性が本質的に保持されていることを意味するものとする。

【0038】シンジオタクチック／アタクチックブロックポリオレフィン、特にシンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンの製造のための方法は、上記の式により記載される少なくとも1種の触媒を用い、オレフィンモノマーを含有する重合反応領域中に触媒を導入することを含む。さらにアルモキサンなどの共触媒を反応領域中に導入することができる。さらに触媒を反応領域中に導入する前及び／又は反応器における反応条件の安定化の前に触媒を予備重合させることもできる。

【0039】メタロセン触媒はシングルサイト触媒であり、一般に狭い分子量分布を有するポリマーを与える。

【0040】該方法は主に $\alpha$ -オレフィン単独重合を目的としているが、他のオレフィンとの共重合も得られる。

【0041】該ポリプロピレンはシンジオタクチック及びアタクチック配列、好ましくは長いシンジオタクチック及び短いアタクチック配列の交互のブロックを含むことができ、最も好ましくは少なくとも70%のシンジオタクチックトリアド (rr) の画分を含む。該ポリプロピレンは好ましくは少なくとも120kD、より好ましくは少なくとも180kDの分子量を有する。

【0042】

【発明の詳細な記載】シンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンはシンジオタクチック及びアタクチック配列の交互のブロックを含む。該ポリマーは特にシンジオタクチック種の長い配列及びアタクチック種の短い配列を有する。本発明の範囲内で重合条件及び／又は触媒構造を変化させることにより、シンジオー／アタクチック比を容易に修正することができる。例えば下記に示す通り、与えられた触媒の場合に重合温度を上昇させるとシンジオー／アタクチック比が低下する。やはり下記に証明する通り、ジメチルシリル架橋をジフェニルシリル架橋で置き換えるても同じ重合条件の場合にシンジオー／アタクチック比が低下する。

【0043】シンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンはゴム状弾性を有する。理論に束縛さ



れるものではないが、これらの性質は結晶性シンジオタクチック部分と非晶質アタクチック部分の組み合わせに由来していると考えることができる。

【0044】得られるポリマーは方法で用いられる重合条件及び触媒に依存して100,000~1,000,000の範囲の分子量を有することができる。例えば下記に示す通り、ジメチルシリル架橋をジフェニルシリル架橋で置き換えると同じ重合条件下で分子量の増加を生ずる。

【0045】予想に反し、本触媒を立体規則的／立体不規則的ブロック微細構造を有する高分子量ポリアルファオレフィンの製造に用いることができることが見いだされた。

【0046】プロピレン又は他のアルファオレフィンを遷移金属化合物を含む触媒を用いて重合させると、ポリマー生成物は典型的に非晶質アタクチック画分及び結晶性キシレン不溶性画分の無作為な混合物（反応器ブレンド）を含む。結晶性画分はアイソタクチックポリマー又はシンジオタクチックポリマーのいずれかあるいは両者の混合物を含有することができる。本触媒はシンジオー／アタクチック特異性を有し、種々のシンジオー／アタクチックブロック比を有するポリマー鎖を与える。

【0047】メタロセン触媒は式  

$$R''(C_4R'_1C_5C_4R'_n)XMeQ$$
 により記載することができ、式中、Xは1つ又は2つの孤立電子対電子を有し、第VA又はVIA族の元素から選ばれ、好ましくは窒素、リン、酸素又は硫黄であり、置換されているか又は非置換であることができる複素原子リガンドである。

【0048】 $(C_4R'_1C_5C_4R'_n)$  は好ましくは対称に置換されたフルオレニルであり；各 $R'$  は水素又は炭素数が1~20のヒドロカルビル基、ハロゲン、アルコキシ及びアルコキシアルキル又はアルキルアミノ又はアルキルシリル基であり、それぞれの $R'$  は同一であるか又は異なっていることができ、 $m$ 及び $n$ は独立して0、1、2、3又は4であり、但し左右対称性は保持され； $R''$  は立体的剛性を与えるための複素原子X及び $(C_4R'_1C_5C_4R'_n)$  環の間の構造的架橋であり、好ましくは架橋の形成のために少なくとも1つのケイ素又は炭素原子を有するシリル又はヒドロカルビルピラジカルであり；Qは炭素数が1~20のヒドロカルビル基、例えばアルキル、アリール、アルケニル、アルキルアリール又はアリールアルキル基であるかあるいはハロゲンであり；Meは元素の周期表の第IIIB、IVB、VB又はVIB族の金属であり；遷移金属は立体的に可能なその酸化状態をとることができる。本発明の触媒のために好ましい金属はZr、Ti、Hfである。特に適した金属はTiである。 $(C_4R'_1C_5C_4R'_4)$  はシクロペンタジエニル環の2つの隣接炭素原子に結合して縮合環を形成しているヒドロカルビルピラジカルを

含んでいる。

【0049】シンジオ特異性を得るために、メタロセン触媒中のシクロペンタジエニル又はフルオレニル環は活性配位位置に関して本質的に対称に置換され、メタロセンが少なくとも活性配位部位の回りで左右対称を示さなければならない。予期に反し、米国特許第4,892,851号に記載されている最初のシンジオ特異的触媒において、非一置換シクロペンタジエニルを、1つ又は2つの孤立電子対電子を有し、第VA又はVIA族の元素から選ばれる複素原子リガンドにより置き換えると、触媒の立体特異性が重合の間にシンジオ特異性から非特異性に周期的に変化し、主にシンジオタクチックである鎖内にアタクチックブロックを形成させることに気付いた。

【0050】左右対称性は、同じ相対的位置において片側に置換基がないか又は1つもしくはそれ以上の置換基があり、他の側に置換基がないか又は1つもしくはそれ以上の置換基があり、片側から他の側に鏡像が形成されるような状態として定義される。そのような化合物の1つの好ましい例は2,7ジ-tert-ブチル-9-フルオレニルジメチルシリル, tert-ブチルアミドタンジクロリドである。

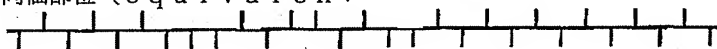
【0051】理論に束縛されることは望まず、特許請求の範囲に示される本発明の範囲を制限する意図はないが、重合反応の間に、触媒が同時に異性化し、シンジオタクチック構造のポリマーの配列を鎖でつなぐので、各モノマーの導入の後に成長しているポリマー鎖が1つの配位位置から他の位置に移動し；時々この機構がフルオレニル-遷移金属結合のハプトシティー (haptocity) 変化によってか又はキラル窒素中心の反転を介して乱され、立体制御を失わせ、主にシンジオタクチックであるポリマー鎖内にアタクチックブロックの短い配列を形成させられると思われる。この機構は米国特許第4,892,851号に記載されているような、フルオレニル環が主にペンタハプト結合を示す、すなわちフルオレニル環の5つの炭素原子のすべてがジルコニウム原子と配位しているイソプロピリデン [シクロペンタジエニル-9-フルオレニル] ジルコニウムジクロリドから形成される活性種などのシンジオ特異的触媒に関して提唱された機構と異なる。

【0052】本触媒はハプトシティー変化関連立体規制／立体不規制 (stereoregulation/stereoderegulation) 機構を介し、シンジオ特異的部位のアタクチック特異性部位への可逆的な変換を示すと思われる。

【0053】理論的には、成長している鎖の好ましい配向のための立体的状態、2つの可能なコンフォーメーションの1つをとること、断続的にジシンジオタクチック (disyndiotactic) /アタクチックであるブロックポリプロピレンイア (block poly

propylene ears) ならびに両側面配位位置 (both lateral coordination positions) におけるプロピレンプロキラル面のいずれかの配位及び導入は偶発的になる。この機構は、フルオレニルと遷移金属の間の結合のハプトシティーがペンタハプトからトリー及びおそらくモノハプト結合に自然に変化し、部位の立体規制性を失わせることにより、主にシンジオタクチックであるポリマー鎖においてアタクチック配列を鎖でつなぐ。

【0054】この活性種の電気力学的 (electrodynamic) 挙動は事実上、側面配位位置におけるエナンチオトピック同価部位 (equivalent



触媒の好ましい実施態様の場合、 $(C_4R', C_5C_4R')$  は好ましくは2及び7位において(組み合わせられた1, 8又は3, 6又は4, 5位も包含される) 嵩高い置換基、例えばtert-ブチル及びトリメチルシリルで置換されているシクロペンタジエニル環であり; $(C_4R', C_5C_4R')$  はより好ましくは置換されたフルオレニル基であり; Meは好ましくはチタン、ジルコニウム又はハフニウム、より好ましくはジルコニウム又はチタンそして最も好ましくはチタンであり; Qは好ましくはハロゲンであり、最も好ましくは塩素であり; R'は好ましくは複素原子リガンド及び $(C_4R', C_5C_4R')$  と配位している少なくとも1つのケイ素又は炭素原子のシリル又はヒドロカルビルビラジカル、最も好ましくは複素原子リガンド及び $(C_4R', C_5C_4R', R_4)$  部分と結合している少なくとも1つのケイ素又は炭素原子のシリル又はヒドロカルビルビラジカルである。

【0057】構造的架橋のための代表的ヒドロカルビルビラジカルにはエチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシルなどが含まれる。本触媒において構造的架橋として有用な他のヒドロカルビル基には炭素数が1~10の直鎖状アルキル基又は炭素数が1~20の分枝鎖状アルキル基が含まれ、好ましくは炭素数が1であり、置換されているか非置換であることができ、好ましくは置換されている。

【0058】構造的架橋のための代表的シリルビラジカルにはジメチルシリル(これが好ましい)、一般式 $R_2Si=$ のジフェニルシリルが含まれ、ここでそれぞれのRは独立して $C_1-C_{20}$  ヒドロカルビル又は $C_1-C_{20}$  モノ、ジ-もしくはトリアルキルシリル基である。

【0059】触媒は当該技術分野において既知のいずれの方法によっても調製することができる。一般に触媒錯体の調製は置換シクロペンタジエニルもしくはフルオレニルリガンドを生成させ、単離し、それを次いでハロゲン化金属と反応させて錯体を生成させることを含む。好ましい方法は米国特許第4, 892, 851号に開示されている方法である。触媒はさらに無機もしくは有機担

\*tsites) の非-エナンチオトピック非同価環境への一時的変換を与え、これが起こると常にアタクチック配列が形成される。理論的には両方のことがら、すなわち立体規則性及び触媒の立体特異性の周期的損失が同時に起こった時のみにシンジオタクチック/アタクチックブロックホモポリマーが形成される。

【0055】本発明の触媒をオレフィンの重合に用いると、得られるポリマーは下記に示すようなシンジオ/アタクチック微細構造のものである:

【0056】

【化3】

体上に担持されていることができる。合成法は一般に

(1) ハロゲン化もしくはアルキル化金属化合物を製造し、(2) リガンドを製造し、(3) 錯体を合成し、そして(4) 錯体を精製する段階を含む。

【0060】本メタロセン触媒は、結晶性又は非晶質ポリプロピレンの製造のために開示されている多くの方法を含む当該技術分野において既知の多くの重合法(溶液、スラリー又は気相)において有用である。該触媒をこれらの型の方法で用いると、該方法はシンジオタクチック/アタクチックブロックポリマーを与える。

【0061】本発明の実行において有用な重合法のさらに別の例には米国特許第4, 767, 735号及びヨーロッパ特許出願公開番号310, 734に開示されている方法が含まれ、それらの開示は引用することにより本明細書の内容となる。これらの好ましい重合法は、触媒を反応領域中に導入する前の触媒の予備重合及び/又は触媒の共触媒及びオレフィンモノマーとの予備接触の段階を含む。

【0062】イオン化剤はアルモキサン、アルミニウムアルキル、他のルイス酸又はそれらの組み合わせであり、それらは中性のメタロセン化合物をイオン化してカチオン性メタロセン触媒を形成する。そのようなイオン化剤の例はメチルアルモキサン(MAO)、トリエチルアルミニウム(TEAL)及びトリス(ペンタフルオロフェニル)ホウ素である。他のイオン化剤はヨーロッパ特許公開番号277003及び277004に開示されており、それらの記載事項は引用することにより本明細書の内容となる。

【0063】本シンジオ/アタクチック-特異的触媒はアルミニウムアルキル共触媒とか又はアルモキサンと、好ましくは後者と組み合わせると特に有用である。

【0064】さらにヨーロッパ特許公開番号226, 463の記載に従って本明細書に記載のメタロセン触媒及びアルミニウム共触媒の間の錯体を単離することができる。そこに開示されている通り、メタロセンを適した溶媒の存在下で過剰のアルモキサンと反応させる。メタロ

センとアルモキサンとの錯体を単離し、本発明における触媒として用いることができる。

【0065】重合反応において又は上記で開示した錯体の形成において、本発明の触媒と組み合わせると有用なアルモキサンは、環状形態の場合一般式  $(R-A1-O)_n$ 、及び直鎖状形態の場合  $R(R-A1-O)_n$ 、 $ALR_2$  により示すことができ、式中、 $R$  は炭素数が 1~5 のアルキル基であり、 $n$  は 1~約 20 の整数である。最も好ましくは  $R$  はメチル基であり、好ましいアルモキサンはメチルアルモキサン (MAO) である。アルモキサンは構造的に以下の通りに示すことができる：

【0066】 $n=15-20$

アルモキサンは当該技術分野において既知の種々の方法により製造することができる。好ましくはベンゼンなどの適した溶媒中で水をトリアルキルアルミニウム、例えばトルメチルアルミニウムの溶液と接触させることによりそれを製造する。他の好ましい方法は米国特許第 4, 404, 344 号に記載されているように水和硫酸銅の存在下におけるアルモキサンの製造を含み、該特許の開示は引用することにより本明細書の内容となる。この方法はトルエン中のトリメチルアルミニウムの希溶液を硫酸銅で処理することを含む。本方法で有用な他のアルミニウム共触媒の調製物は、当該技術分野における熟練者に既知の方法により調製することができる。

【0067】下記に示す実施例は本発明ならびにその種々の利点及び利益をさらに詳細に示している。

【0068】

#### 【実施例】実施例 1

合成法は Vacuum Atmospheres グローブボックス又は Schlenk 法を用いて不活性ガス雰囲気下で行った。

段階 1. 2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニルジメチルシリルクロリド (1) の製造

a) フルオレンの芳香族化：磁気攪拌棒、窒素導入口及び還流コンデンサーが備えられた 1 リットルのフラスコに 300 cc のジエチルエーテル中の 0.1 モルの 2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレンの溶液を加えた。この溶液に室温でエーテル (1.6 モル) 中の 0.1 モル当量 (equimol) のメチルリチウムを滴下した。気体の発生が停止した後に反応を完了させた。オレンジ色の溶液を次の段階で用いた。

b) ジメチルジクロロシランとの反応：段階 1 a で製造されたオレンジ色の溶液を 200 cc のエーテル中の 0.1 モルのジメチルジクロロシランの溶液に滴下した。混合物を室温で数時間、反応が完了するまで攪拌した。

段階 2. tert-ブチルリチウムアミド (2) の製造  
磁気攪拌棒、窒素導入口及び還流コンデンサーが備えられた 1 リットルのフラスコで 0.1 モルの tert-ブチルアミンを 200 cc のジエチルエーテルに溶解し

た。溶液を -78℃ に冷却した。エーテル中の 1 モル当量のメチルリチウムを溶液に滴下した。温度をゆっくり室温に上昇させた。反応混合物を室温で数時間、標題化合物の生成が完了するまで攪拌した。

段階 3. 2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニルジメチルシリル-tert-ブチルアミン (3) の製造  
段階 2 及び段階 3 で製造された反応生成物を室温で一緒に加え、数時間攪拌した。副生成物として生成する LiCl を濾過し、エーテル濾液を蒸発させた。標題化合物が黄色の油として得られた。

段階 4. 2, 7-ジ-tert-ブチルジメチル-tert-ブチルアミドチタンジクロリド (4) の製造

a) ジアニオンの生成：0.25 モルの 3 を 200 cc のジエチルエーテルに溶解した。この溶液にエーテル中の 0.5 モルのメチルリチウムを滴下した。溶液は赤くなった。気体の発生が停止した後に反応を停止させた。

b) ジアニオンの TiCl<sub>4</sub> との反応

段階 4 b から得られる溶液からエーテルを蒸発させた後に得られる赤い粉末をペンタンで数回洗浄し、次いで 200 cc のペンタン中の 0.25 モルの TiCl<sub>4</sub> と反応させた。混合物を室温で数時間攪拌し、濾過して LiCl を分離した。溶媒を蒸発させると褐色の粉末が単離された。生成物をジクロロメタンから再結晶すると顕微鏡的に純粋な生成物「4」が得られた (図 2 の HNMR を参照されたい)。

#### 【0069】実施例 2 及び 3

段階 4 b において TiCl<sub>4</sub> の代わりにそれぞれ ZrCl<sub>4</sub> 及び HfCl<sub>4</sub> を用いて実施例 1 を繰り返すことにより、2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニルジメチルシリル-tert-ブチルアミドジルコニウムジクロリド (「5」) 及び対応するハフニウム誘導体 (「6」) を生成させた。

#### 【0070】実施例 4~6

段階 1 b においてジメチルジクロロシランの代わりにジフェニルジクロロシランを用いて実施例 1~3 を繰り返した。以下のメタロセンが生成した：2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニルジフェニルシリル-tert-ブチルアミドチタンジクロリド (「7」)。2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニルジフェニルシリル-tert-ブチルアミドジルコニウムジクロリド (「8」)。2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニルジフェニルシリル-tert-ブチルアミドハフニウムジクロリド (「9」)。

#### 【0071】実施例 7~14

実施例 1~6 により製造されたメタロセンを用いてプロピレンを重合させた。2 リットルの液体プロピレンを 4 リットルのベンチ反応器中に室温で導入した。メタロセンをトルエン中の MAO の 11% 溶液の 3 ミリリットルに入れて溶液を生成させ、それを反応器に加え、温度を 40℃ に上昇させた。重合反応を 60 分間行わせ、その間、反応器を各実験それぞれに関して表 1 に示す温度

に保持した。反応器からモノマーを排出することにより反応を停止させた。1時間についての触媒のグラム当たりのポリプロピレンのグラムにおける触媒活性を算出した。ポリマーの分子量、分子量分布及び<sup>13</sup>C NMR分\*

\* 析を測定した。結果を表1に示す。

【0072】

【表1】

表1: 重合条件ならびに4, 5, 6及び7を用いた結果

触媒	重合温度 度C	溶媒	触媒 (mg)	ポリマー (g)	活性 g/g.h	Mn (KDa)	Mw (KDa)	Mz (KDa)	MWD	mm (%)	rr (%)	mr (%)
4	60	バルク	1.1	180	160000	88	317	835	3.2	3.75	78.86	16.39
4	80	バルク	2.1	150	75000	—	—	—	—	4.9	72.74	22.36
4	40	バルク	3.2	86	27000	157	405	969	2.6	3.91	83.32	12.72
4	60	cC6中	2.4	124	52560	114	297	631	2.6	3.71	74.6	21.69
4	60	C3/C2	3.4	150	50000	94	338	831	3.6	2.35	80.72	16.93
5	60	バルク	3.8	250	66000	1.1	19	—	—	3.8	85.54	10.67
6	60	バルク	4.2	2	952	—	—	—	—	—	—	—
7	60	バルク	2.4	45	18750	190	687	1630	3.6	6.03	72.08	21.89

cC6: シクロヘキサン  
—: 測定せず

実施例7: 60℃において「4」を用いるプロピレンの重合。

【0073】実施例8: 80℃において「4」を用いるプロピレンの重合。

【0074】実施例9: 40℃において「4」を用いるプロピレンの重合。

【0075】実施例10: 1リットルのシクロヘキサン中で60℃において「4」を用いるプロピレンの重合。

【0076】実施例11: 60℃において「4」を用いるプロピレンとエチレンの共重合。

【0077】実施例12: 60℃において「5」を用い

るプロピレンの重合。

【0078】実施例13: 60℃において「6」を用いるプロピレンの重合。

【0079】実施例14: 60℃において「7」を用いるプロピレンの重合。

【0080】重合条件及び結果を表1にまとめる。

【0081】実施例15

1201の反応器を用い、触媒4を用いて6バッチのシンジオタクチック/アタクチックポリプロピレン(バッチA~F)をパイロットプラントスケールで製造した。この実施例では、溶媒としてシクロヘキサンの存在下に

(反応は溶媒の存在下又は不在下で行うことができる)、40℃の開始温度(35℃~60℃の開始温度を用いることができる)で反応を行った。反応の間、温度及び圧力を監視した。反応は発熱的であり、温度の上昇を許した。温度が上昇しなくなった時に反応の終了を決定した。モノマーの添加により反応の間の圧力を12バールに保持した。そうしないと、モノマーの消費が圧力の低下を生ずるであろう。反応の最後に通常のポリプロピレン酸化防止剤を材料に加えた。蒸気ストリッピングにより溶媒を除去し、水中に白いポリマー片を得ることによりポリマーを回収し、次いでそれをさらに処理した。

【0082】ポリマー生成物の種々の性質を表2に示し、Finaprene型パイロットプラント生成物F401及びF414に対して比較する。Finapreneはアニオン性一型開始剤を用いる溶液重合により製造され、ブタジエンとスチレンモノマーに基づく商業的に入手可能なエラストマーである。

【0083】表2から、バッチA~Fは分子量が増加しており、この分子量の増加は有利な性質を生ずる傾向があることが明らかであろう。特に分子量の増加と共に伸び率が向上し、引張強さ及び引張弾性率の両方が低下する。これは分子量のより高い材料がより柔軟であり得、それは部分的にブロックポリマー中のアタクチック含有率の増加から生ずることを示唆している。従ってシンジオタクチック/アタクチックブロックポリプロピレンの末端用途に依存して、分子量及びアタクチック/シンジオタクチック比を最適化することができる。

【0084】図2及び3はそれぞれFinaprene 414(パイロットプラント試料)のヒステリシス挙動及びシンジオタクチック/アタクチックブロックポリプロピレンの対応する挙動を示す。Finaprene 414と対照的に、シンジオタクチック/アタクチックブロックポリプロピレンのヒステリシスは一定の引張強さを示す。分子量の増加と共に弾性率が低下するために硬度は低下し、弾性反発及びメルトフローインデックスの両方が低下する。圧縮永久歪も低下し、ポリマーがその最初の形に戻り、優れた形状記憶を有することを示している。これらのすべての傾向は、本発明の利用のために高い分子量が好ましいことを示している。特にシンジオタクチック/アタクチックポリプロピレンはポリブテンなどの先行技術のポリマーと比較して高い伸び率及びより低い弾性反発を合わせ持つことが明らかである。これは異例であり、本発明の利用のために非常に有利である。

#### 【0085】実施例16

この実施例ではシンジオタクチック/アタクチックポリプロピレンのバッチEを種々の結晶化時間に供し、再度Finaprene F401及びF414パイロットプラント材料と比較した。表3に示す通り、結果は結晶化

時間の調節がポリマーの最終的性質に影響を与えることを示し、特定の用途のためにポリマーを注文製造することを可能にしている。結晶化時間の適切な調節はポリマーの成形性及び収縮性に影響を与え、従って成形可能な組成物としての利用又は収縮性包装フィルムとしての利用のために調節することができる。延伸された繊維の最終的性質もこの方法で調整することができる。

【0086】表4は本発明のシンジオタクチック/アタクチックポリプロピレンの複数のバッチに関し、示されているプログラムに従う融解及び結晶化パラメーターをさらに詳細に示している。

#### 【0087】実施例17

表5に示す通りに履物用調製物(footwear formulations)を作り、そこでシンジオタクチック/アタクチックポリプロピレンとFinaprene F484のブレンドを標準的Finaprene調製物と比較した。シンジオタクチック/アタクチックポリプロピレンを用いるとメルトフローインデックスがより高く、材料のより高い生産量を可能にすることが見いだされた。しかし材料の硬度は標準的調製物と非常に似ていた。これは通常の調製物と比較して、硬度の損失なしで本発明の材料をより低い経費で製造できることを示唆している。本発明に従うと弾性反発及び伸び率の両方は低下し、より良い緩衝性を示唆した。従って本発明の調製物は例えばジョギングシューズの底としての利用のために優れているであろう。

#### 【0088】実施例18

無機充填剤を用いる改質に耐えるシンジオタクチック/アタクチックの能力を調べた。表6は純粋なシンジオタクチック/アタクチックポリプロピレンと比較された場合のシンジオタクチック/アタクチックポリプロピレンとタルク又はカーボンブラックとのブレンドの種々の性質の比較を示す。表から、無機充填剤の添加を介して硬度はわずかに変化するのみであることが明らかである。これは異例であり、予想に反しており、従って硬度の有意な変動なしでシンジオタクチック/アタクチックポリプロピレンを希釈することが可能なので有用な性質を与える。硬度における大きな変化なしで(in spite of any large change in hardness)降伏点引張強さが増加することも見いだされた。無機充填剤を用いて硬度に影響せずに引張強さを調節し、それにより、改質されたシンジオタクチック/アタクチックポリプロピレンの最終的性質全体に、それが供される用途に依存する程度の制御を与えることができるので、これは有用である。無機充填剤を用いて改質すると弾性反発が低下したことも表から明らかであろう。この性質は緩衝材の製造において有用である。

#### 【0089】実施例19

ポリマー改質剤としてのシンジオタクチック/アタクチ

10

20

30

40

50

ックポリプロピレンの有用性を、改質されるべきポリマーの例として商業的に入手可能なポリプロピレン PP9060 を用いて調べた。結果を表 7 に示す。表から、5% のシンジオタクチック／アタクチックポリプロピレンで改質された PP9060 が、最も印象的なことには、ノッチなしの場合に例外的に高い耐衝撃性を有する材料を与えることが明らかであろう。これは、シンジオタクチック／アタクチックポリプロピレンがポリプロピレン改質剤として非常に有用であることならびに改質されたポリプロピレンが緩衝材として、防水膜として、包装フィルムにおいて、延伸されたフィルムとして及び成形可能な組成物において用途を有することを示唆している。

#### 【0090】実施例 20

低速ブレンダーにおいて 13% のシンジオタクチック／アタクチックポリプロピレンを 87% の標準的ビチューメンと混合することにより、ビチューメンをシンジオタクチック／アタクチックポリプロピレンで改質した。改質されたビチューメンの種々の性質を評価し、結果を表 8 に示した。シンジオタクチック／アタクチックポリプロピレンはビチューメンの連続相中で分散相を形成し、分散相の有意な膨潤は起こらないと思われる。これは改質されたビチューメン製品全体への、先行技術では容易に得られない程度の制御を可能にするので有用である。改質されたビチューメンは防水膜としてかあるいは接合

部の製造において用いることができ、その場合表面へのシンジオタクチック／アタクチックポリプロピレンの適用は制御が比較的容易であると予想される。

#### 【0091】実施例 21

シンジオタクチック／アタクチックポリプロピレンを種々の他の標準的接着剤成分と組み合わせて用い、接着剤組成物を調製した。接着剤組成物をその性質のいくつかと一緒に表 9 に示す。表における接着剤調製物 2 及び 3 は製本の用途に有用である。これは、貯蔵弾性率  $G'$  が  $3 \times 10^6 \sim 5 \times 10^7$  の範囲内であり、軟相のガラス転移温度  $T_g$  が  $5 \sim 30^\circ\text{C}$  の範囲内であるいわゆる製本の「アプリケーションウインドウ (application window)」から推論することができる。調製物 2 及び 3 の両方はこの範囲内に含まれる。調製物 1、2 及び 3 の流動学的挙動をそれぞれ図 4、5 及び 6 においてグラフで示す。それぞれの図において  $G'$  及び  $G''$  を温度に対してプロットする。ガラス転移温度  $- \tan(\delta)$  も温度に対してプロットする。図 4 は対応する調製物が製本のための「アプリケーションウインドウ」の範囲外であることを示しているが、図 5 及び 6 において調べた調製物は製本の用途に有用であることがわかる。

#### 【0092】

#### 【表 2】

表 2

saPP ステレオブロックの性質  
48時間の結晶化の後

パッチ	Finaprene パイロットプラント生成物		シンジオタクチック/アイソタクチックポリプロピレン					
	F401	F414	A	B	C	D	E	F
GPC Mw (1000)	176	107	64	70	93	107	127	186
NMR % aPP	---	---	8.9	11.0	10.5	8.9	16.4	18.4
DSC 1st T°MAX	---	---	127	123	89	123	---	146
引張強さ								
伸び率 (%)								
降伏点	5	5	13	15	15	15	37	50
破断点	500	1100	18	22	26	80	240	1100
引張強さ (MPa)								
降伏点	1.8	4.5	12.8	12.8	13.2	13.0	3.1	1.9
破断点	5.0	35.0	11.0	10.0	9.1	8.0	2.6	3.1
引張弾性率 (MPa)	7	260	290	285	235	225	35	18
ヒステリシス 伸び率 %	450	914	---	---	---	---	---	578
引張強さ (MPa)	3.3	15.1	---	---	---	---	---	2.2
サイクル	5	10	---	---	---	---	---	6
硬度 ショアー A	57	>100	98	98	98	96	84	75
弾性反発 (%)	80	70	35	29	28	30	15	13
M.F.L 5/200 (g/10')	0.1	8.0	113	90.0	32.0	15.5	19.4	8.0
圧縮永久歪 (%)	43	66	66	58	55	52	48	45

引張 : 50 mm - 500 mm/分 (SBS 条件 100%/分)

1%モジュラス : 50 mm - 0.5 mm/分

硬度及び弾性反発 : 厚さ 2 mm の4つの片 = 合計 8 mm について

【0093】

【表3】

## saPPステレオブロックの性質

バッチ	Finaprene パイロットプラント生成物		シンジオタクチック/ アイソタクチックポリプロピレン		
	F401	F414	E	E	E
結晶化時間			240 時間	48 時間	2 時間
GPC Mw (1000)	176	107	127	127	127
NMR % aPP	----	----			
DSC Tm (°)	----	----	----	ピークなし	56
引張強さ					
伸び率 (%)					
降伏点 破断点	5 500	5 1100	30 95	37 240	75 1400
引張強さ (MPa)					
降伏点 破断点	1.8 5.0	4.5 35.0	3.1 2.1	3.1 2.6	1.3 2.1
引張弾性率 (MPa)	7	260	----	35	5

引張: 50 mm - 500 mm/分 (SBS 条件 100%/分)

1%モジュラス: 50 mm - 0.5 mm/分

【0094】

\*30\* 【表4】

表 4

	第一融解			結晶化			第二融解		
	T°max	開始	ΔH:J/g	T°max	開始	ΔH:J/g	T°max	開始	ΔH:J/g
A	127.4	119.8	47.28	79.4	101.4	-25.16	127.6	108.4	33.73
B	122.6	----	44.27	----	----	----	110.4	80.4	25.76
C	88.6	83.0	56.61	66.6	86.0	-19.77	103.8	83.6	41.33
D	122.6	73.0	41.23	69.6	85.8	-20.81	109.6	90.0	29.27
F	146.2	97.4	400.28	----	----	----	----	----	----
G	----	----	----	87.0	97.8	-22.13	120.4	108.8	44.04
H	130.6	101.6	85.29	102.8	107.4	-37.38	131.2	116.8	45.15
I	139.0	128.8	69.43	92.8	105.6	-31.94	134.6	122.4	39.44

プログラム: 20° → 220° 20°/分

220° 2分

220° → 20° -20°/分

20° 3分

20 → 200° 20°/分



【0095】

表5

\* \* 【表5】  
膜物調整物における saPP

	射出	圧縮	圧縮
Finaprene F484	90	90	----
Finaprene F435	40	---	----
saPP: バッチ F	---	40	100
gpps H888	25	25	----
HIPS R85	25	25	----
OIL 130 SN	47	47	----
MFI 5/190°C (g/10')	58	100	6.0
硬度 (ショアー A1)	57	55	78
(ショアー A3)	---	52	75
弾性反発 (%)	61	44	13
引張強さ			
伸び率 (%)			
破断点	465	135	1100
引張強さ (MPa)			
破断点	5.6	1.3	3.1
引張強さ (MPa)	---	9	18

全ての成分 : 重量部 (ppw)

saPPの密度 : 0.877

gpps = 汎用ポリスチレン

HIPS = 耐衝撃性ポリスチレン

【0096】

【表6】

“ タルク ” および “ カーボンブラック ” で改質された saPP

表 6

saPP: パッチ F	66	66	100
タルク	33	---	---
カーボンブラック	---	33	---
MFI 5/190°C	6.3	0.7	6.0
硬度 (ショアー A1)	74	82	78
(ショアー A3)	73	80	75
弾性反発 (%)	7	8	13
引張強さ			
伸び率 (%)			
降伏点	70	70	50
破断点	180	260	1100
引張強さ (MPa)			
降伏点	2.7	2.7	1.9
破断点	2.1	2.1	3.1
引張強さ (MPa)	12	10	18

全ての成分 : 重量部 (ppw)

【0097】

【表7】

## saPP改質PP9060の性質

表7

PP 9060 saPP: バッチF	100 0	95 5
光学的性質		
曇り度 ; %	96.7	95.5
透過率 ; %	82.0	79.3
機械的性質		
引張強さ ; MPa		
降伏点	13.2	30.6
破断点	17.0	16.1
破断点伸び率 ; %		
降伏点	12.8	14.2
破断点	258	161
引張弾性率 ; MPa	620	600
曲げ弾性率 0.4 % ; MPa	1515	1300
1.0 %	1497	1271
2.0 %	1369	1160
曲げ降伏強さ ; MPa	33.8	34.3
落錐 ; 破損	慢性脆性	脆性
E. max ; J	0.63	0.91
F. max ; N	316	327
23°C におけるアイゾット ; J/m		
ノッチ付き	31.2	31.2
ノッチなし	1047	破断なし
-20°C におけるアイゾット ; J/m		
ノッチ付き	21.9	21.9
ノッチなし	219	228

【0098】

【表8】

s a P P 改質ビチューメン

13 % s a P P バッチ F (Mw : 186000) + 87 % B180/220

低速ブレンダー 1 時 3 0 分 -180°C +/- 500 RPM

粘度	180°Cにおいて: 1257	mPas
	170°Cにおいて: 1794	
	160°Cにおいて: 2478	
	150°Cにおいて: 3528	
	140°Cにおいて: 5828	
	130°Cにおいて: 7453	
	120°Cにおいて: 11450	
	110°Cにおいて: 18860	

T° 環球 : 80°C

T° コールドブレンディング : - 5°C

25°C における浸透 : 52 1/10 mm  
50°C において : 165 1/10 mm

【0099】

\* \* 【表 9】

表 9

s a P P 改質接着剤

SaPP バッチ F (Mw : 186000)

低速ブレンダー 1 時間 3 0 分 -180°C +/- 500 RPM

処方 (ppw)	1	2	3
s-aPP	100	100	100
ワックス	70	0	70
HERCOTAC 205	220	220	0
MBG 212	0	0	220
性質			
貯蔵弾性率 G' (Pa)	$8 \times 10^7$	$3 \times 10^6$	$5 \times 10^7$
軟相のガラス転移温度 T <sub>g</sub> (°C)	0	6	12

本発明の主たる特徴及び態様は以下の通りである。

【0100】 1. (i) アイソタクチック及び／又はコポリマー性ポリプロピレン及び／又は他のポリオレフィンの改質剤としての；

(i i) 接着剤組成物中の成分としての；

(i i i) 緩衝材中の成分としての；

(i v) 防水膜中の成分としての；

50 (v) 包装フィルムの形態におけるか又はその成分とし

ての；

(v i) 延伸された繊維、フィルム又は糸の形態におけるか又はその成分としての；

(v i i) 成形可能な組成物中の連続相成分としての；

(v i i i) 吸音材中の成分としての；

(i x) フォームの形態におけるか又はその成分としての；

(x) 履物部品に成型するための組成物中における；

(x i) ビチューメン改質剤としての；

(x i i) 相溶化剤、搾出剤又は乳化剤としての；

(x i i i) 同時押し出し物中の成分としての；

(x i v) 粘度上昇剤としての；

(x v) ガンマ線に対して実質的に安定な組成物又は製品中における；

(x v i) プラスチックリサイクル材料中の成分としての；あるいは

(x v i i) 架橋された場合、漏油吸収剤としてのシンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンの使用。

【0101】2. シンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンの分子量が少なくとも120kDである上記1項に記載の使用。

【0102】3. シンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンがシンジオタクチック及びアタクチック配列の交互のブロックを含む上記1又は2項に記載の使用。

【0103】4. シンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンが<sup>13</sup>C NMRにより決定される少なくとも70%のシンジオタクチックトリアド(r r)の画分を含む上記1～3項のいずれか1つに記載の使用。

【0104】5. シンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンで改質されたポリオレフィン。

【0105】6. アイソタクチック及び／又はコポリマー性ポリプロピレンを含む連続相中にシンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンの分散物を含む耐衝撃性ポリプロピレンを含む上記5項に記載のポリオレフィン。

【0106】7. シンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンの量がポリプロピレンの3～50重量%の範囲内である上記6項に記載の耐衝撃性ポリプロピレン。

【0107】8. シンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンならびにワックス、粘着化樹脂及び強化樹脂から選ばれる少なくとも1種の成分を含む接着剤組成物。

【0108】9. シンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンを含む緩衝材。

【0109】10. カーボンブラック、UV吸収剤、酸化防止剤及び／又は耐候性向上剤で改質されたシンジオ

タクチック／アタクチックブロックポリプロピレンのシートを含む防水膜。

【0110】11. シンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンを含むポリプロピレンのインフレートフィルムを含む包装材料。

【0111】12. ポリプロピレンがシンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンとアイソタクチック又はアタクチックポリプロピレンとのブレンドを含む上記11項に記載の包装材料。

【0112】13. インフレートフィルムが収縮性である上記11又は12項に記載の包装材料。

【0113】14. シンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンの延伸された繊維、フィルム又は糸。

【0114】15. アイソタクチックポリプロピレン、コポリマー性ポリプロピレン又は他のポリマーがその中に分散されたシンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンの連続相を含む成形可能な組成物。

【0115】16. 加熱すると軟化し、その後冷却すると剛くなる上記15項に記載の成形可能な組成物。

【0116】17. 石膏鑄型の製造における上記16項に記載の成形可能な組成物の利用。

【0117】18. シンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンと少なくとも1種のアイソタクチック、シンジオタクチック又はコポリマー性ポリプロピレン又は他のポリマーのブレンド、積層物又は同時押し出し物を含む吸音材。

【0118】19. シンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンを含むフォーム。

【0119】20. シンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンとブレンドされたポリオレフィンをさらに含む上記19項に記載のフォーム。

【0120】21. 押し出されるか、射出成型されるか又は圧縮される上記19又は20項に記載のフォーム。

【0121】22. シンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンを場合により1種又はそれ以上の可塑剤、ポリマー性充填剤、無機充填剤及び保護剤と組み合わせて含む履物部品に成型するための組成物。

【0122】23. シンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレン及び無機充填剤を含む組成物。

【0123】24. ビチューメンとシンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンのブレンドを含むビチューメン組成物。

【0124】25. シンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンの量が組成物の35重量%未満である上記24項に記載のビチューメン組成物。

【0125】26. シンジオタクチック／アタクチックブロックポリプロピレンとポリプロピレン及び他のポリオレフィンとの同時押し出し物。

【0126】27. シンジオタクチック／アタクチック

ブロックポリプロピレンが積層物においてポリプロピレンの層とポリオレフィンの層の間の層を成している上記26項に記載の同時押し出し物。

【0127】28. ポリプロピレンがシンジオタクチックポリプロピレンを含み、ポリオレフィンがアイソタクチックポリプロピレンを含む上記27項に記載の同時押し出し物。

【0128】29. シンジオタクチック/アタクチックブロックポリプロピレンを含むモーター油。

【0129】30. 架橋されたシンジオタクチック/アタクチックブロックポリプロピレンを含む熱可塑性エラストマーゲル。

【0130】31. 上記30項に記載の熱可塑性エラストマーゲルを含む漏油吸収剤。

【0131】32. シンジオタクチック/アタクチックブロックポリプロピレンとプラスチックリサイクル材料とのコンパウンド、ブレンド又は混合物。

【0132】33. シンジオタクチック/アタクチックブロックポリプロピレンを含むガンマ線に対して実質的\*

\*に安定な組成物又は製品。

【図面の簡単な説明】

【図1】触媒前駆体、2, 7-ビス-tert-ブチルフルオレニル-9-ジメチルシリル-tert-ブチル-アミドチタンジクロリドの構造を示す。

【図2】Finaprene 414 (パイロットプラント試料) のヒステリシス挙動を示し；

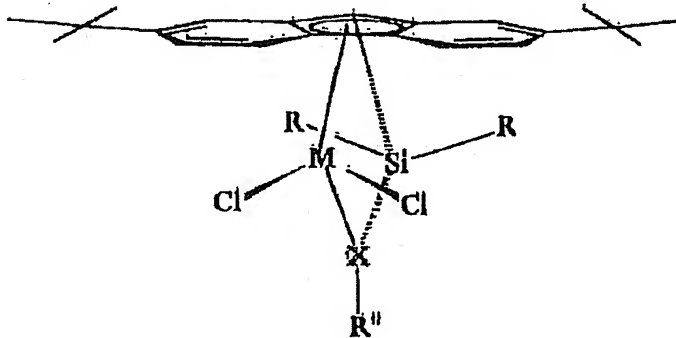
【図3】本発明のシンジオタクチック/アタクチックブロックポリプロピレンのヒステリシス挙動を示し；そして

【図4】本発明の一つの接着剤調製物に関して温度に対してプロットされた $G'$ 、 $G''$ 及び $\tan \delta$ のグラフを示す。

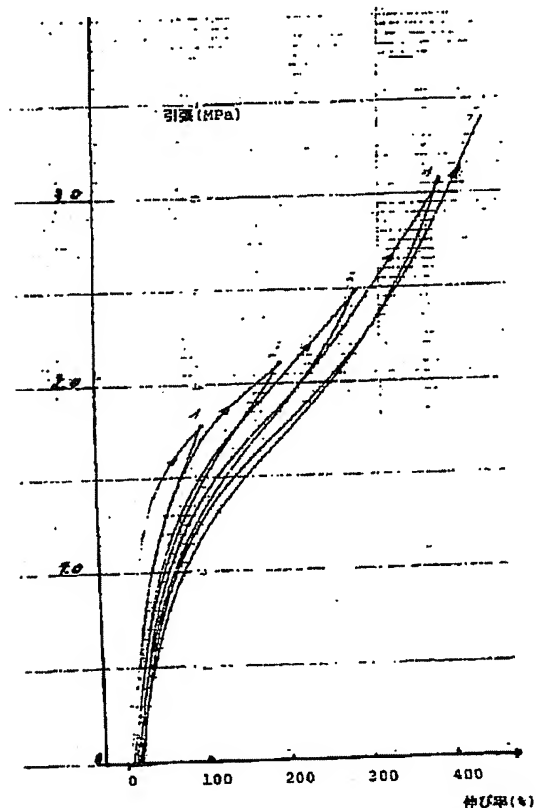
【図5】本発明のもう一つの接着剤調製物に関して温度に対してプロットされた $G'$ 、 $G''$ 及び $\tan \delta$ のグラフを示す。

【図6】本発明のさらにもう一つの接着剤調製物に関して温度に対してプロットされた $G'$ 、 $G''$ 及び $\tan \delta$ のグラフを示す。

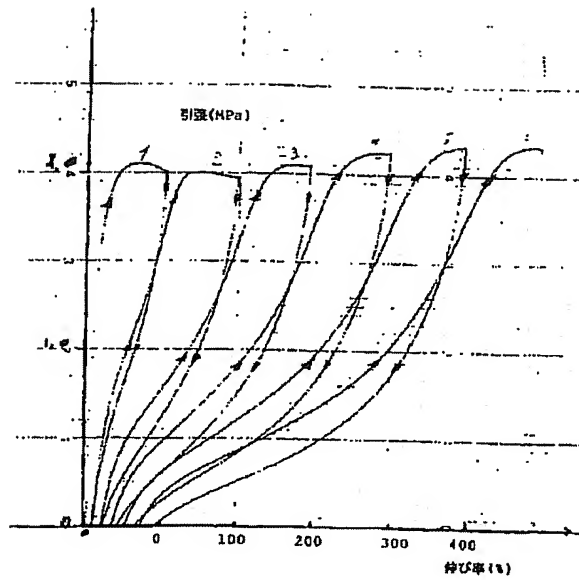
【図1】



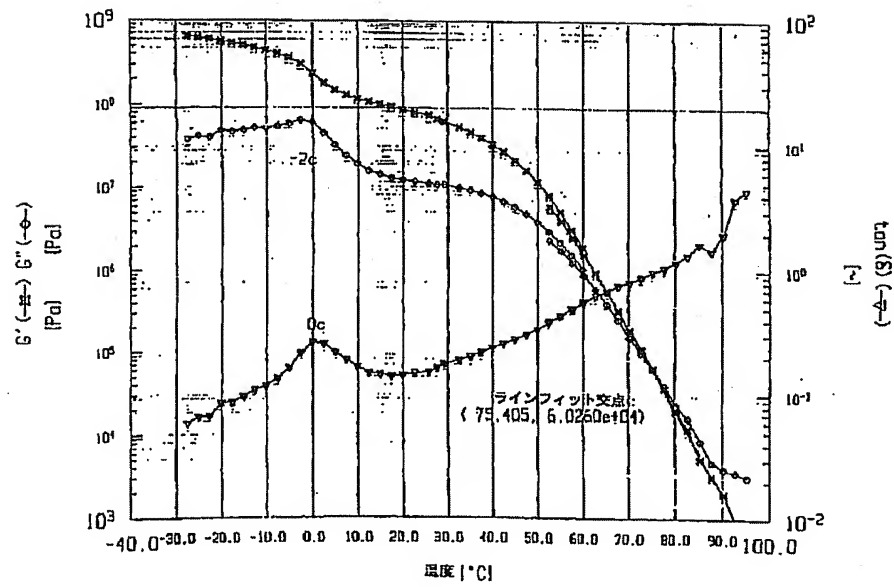
【図2】



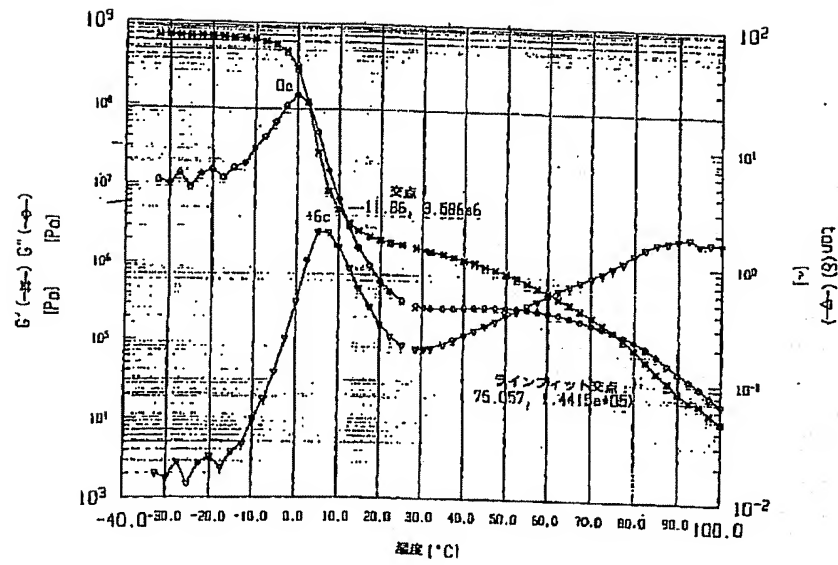
【図 3】



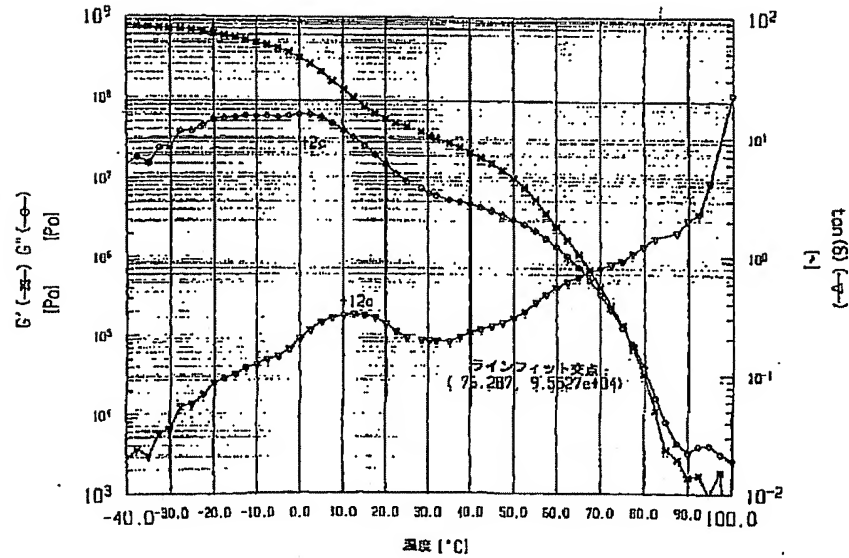
【図 4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
 C 09 J 123/12  
 // C 08 F 4/642

識別記号

F I  
 C 09 J 123/12  
 C 08 F 4/642